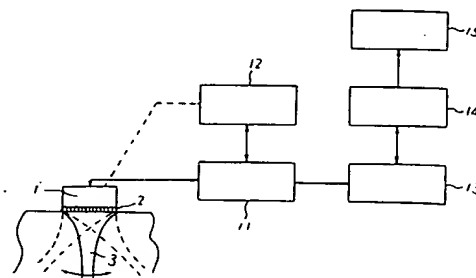


## (54) ULTRASONIC WAVE FLAW DETECTOR

(11) 1-299456 (A) (43) 4.12.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-128422 (22) 27.5.1988  
 (71) TOSHIBA CORP (72) SATOSHI NAGAI(2)  
 (51) Int. Cl. G01N29/04

**PURPOSE:** To output the state of defect distribution in the entire body to be inspected readily and highly accurately, by scanning the specified part of the surface of the body to be inspected with an ultrasonic wave beam, collecting and recording flaw data, and outputting the result of operation.

**CONSTITUTION:** An array type probe 1 is brought into contact with the surface of a body to be inspected. Ultrasonic flaw detection is performed with an electronic scanning means 11. The data of the amplitude and the propagating time of an ultrasonic signal echo for every electronic scanning position are detected with an ultrasonic wave signal collecting and recording means 13. Based on these data, the positional relationship between the position of the probe 1 and the position of the specified shape part of the body to be inspected is operated in an operating means 14. The electronic scanning position of a monitor line and a beam path for monitoring the contact state between the probe 1 and the body to be inspected are determined. Based on the determined monitor line and a flaw detecting line, the direction of the ultrasonic wave beam and the focusing position are set again, and the flaw detection is performed. The echo data at that part are collected and recorded as the flaw detection data. The means 14 performs operation in order to determine whether the data agree with defect judging conditions or not. When the data agree with the conditions, the data are outputted to the outside through an output means 15.



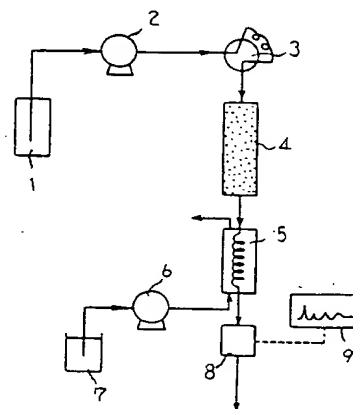
2: vibrator, 12: mechanical scanning means

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING SUPPRESSOR TYPE ION-PAIR CHROMATOGRAPH

(11) 1-299457 (A) (43) 4.12.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-128365 (22) 27.5.1988  
 (71) HITACHI LTD (72) HIROKO TAKEHARA  
 (51) Int. Cl. G01N30/02, B01D15/08, G01N30/26

**PURPOSE:** To make it possible to perform measurement in a low pH region and to expand specimens to be applied, by using carbonate solution or hydrogen carbonate solution of ion reagent as an eluant.

**CONSTITUTION:** An eluant 1 incorporating carbonate or hydrogen carbonate of ion reagent is sent into a separating column 4, a cation exchange film suppressor 5 and a conductivity detector 8 through an injection valve 3 at a constant speed with a constant quantity pump 2.  $H_2SO_4$  solution 7 is always sent to the outside of the cation exchange film in the suppressor 5 with a constant quantity pump 6. Therefore, the solution is always regenerated as an  $H^+$  type in the suppressor 5. The eluate which is sent into the suppressor is transformed into  $H_2CO_3$  through cation exchange. Therefore, background conductivity which is measured by using a conductivity detector 8 is decreased. Thus, the increase in conductivity owing to the elution of a specimen component which is injected through the valve 3 is detected with the detector 8 highly accurately at high sensitivity.

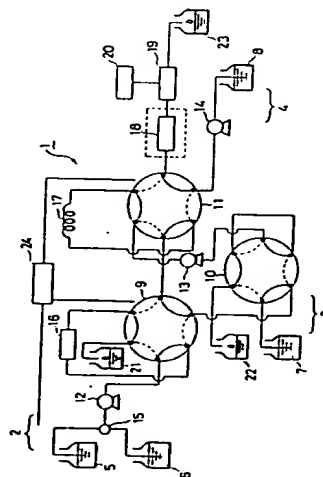


## (54) QUANTITATIVE ANALYSIS METHOD OF ALKALINE EARTH METAL BY ION CHROMATOGRAPHY METHOD

(11) 1-299458 (A) (43) 4.12.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-128250 (22) 27.5.1988  
 (71) TOSOH CORP (72) KIYOTAKA SHIGEHICO(2)  
 (51) Int. Cl. G01N30/08, G01N30/88

**PURPOSE:** To achieve high sensitivity analysis and excellent analyzing accuracy, by desorbing alkaline earth metal which is held in a concentrating column with eluant, thereafter recirculating the liquid into the concentrating column, and supplying a part of the circulating desorbing liquid into a separating column.

**CONSTITUTION:** A diluting specimen 5 is sent into a concentrating column 16 in a six-way control valve 9 with a pump 12. Alkaline earth metal is selectively adsorbed and concentrated in the column 16. Salt is discharged into a drain 21. Then, a directional control valve 15 is changed with a controller 24. Washing liquid 6 is sent into the column 16, and attached salt is discharged into the drain 21. Then, the valve 9 is switched over into the position indicated with a broken line with the controller 24. At the same time, a six-way control valve 10 is changed, and the eluant 7 in a line is circulated through the line including the column 16 and a sample tube 17. Then, a six-way control valve 11 is changed, and the specimen in the tube is moved into a separating column 18. The separated elements of Ca, Mg, Sr and Ba are determined with ionic conductivity detector 19.



BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-299458

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 01 N 30/08  
30/88

識別記号

庁内整理番号

7621-2G  
B-7621-2G

⑭ 公開 平成1年(1989)12月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 イオンクロマト法によるアルカリ土類金属の定量分析方法

⑯ 特 願 昭63-128250

⑰ 出 願 昭63(1988)5月27日

⑱ 発 明 者	重 弘	清 隆	山口県新南陽市川崎3丁目5-23
⑱ 発 明 者	本 正	孝 也	山口県新南陽市政所1丁目16-38
⑱ 発 明 者	雲 井	貞 勝	山口県光市虹ヶ丘5丁目6番7号
⑲ 出 願 人	東ソー株式会社 山口県新南陽市大字富田4560番地		

明 細 書

1 発明の名称

イオンクロマト法によるアルカリ土類金属の  
定量分析方法

2 特許請求の範囲

(1) アルカリ金属塩水溶液中のアルカリ土類金属をイオンクロマトグラフィーにて定量分析するにあたり、濃縮カラムに保持されたアルカリ土類金属を脱離液にて脱離した後、濃縮カラムに再循環させ、次いで循環脱離液の一部を分離カラムに供給することを特徴とするアルカリ土類金属の定量分析方法。

(2) 請求項(1)記載の濃縮カラムがイミノジ酢酸型キレート樹脂を充填して成るカラムであるアルカリ土類金属の定量分析方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルカリ金属塩水溶液中のアルカリ

土類金属を高感度に定量分析する方法に関する。  
イオン交換膜法食塩電解工業において、供給塩水中の微量アルカリ土類金属の分析およびその工程管理或るいは、冷却水として使用される海水中のアルカリ土類の管理等は、工業上重要である。

〔従来の技術〕

水溶液中のカルシウムやマグネシウムの定量分析法として従来よりキレート滴定法、原子吸光法、フレイムレス原子吸光法が知られている。  
アルカリ土類金属元素と類似した化学的、物理的挙動を示すアルカリ金属の塩を含有する系において、特にアルカリ金属塩濃度が大きい系においては、アルカリ土類金属の高感度定量は困難であった。例えばケミカルアブストラクト93巻1006426dに示されるように、キレート滴定法による海水中のカルシウムやマグネシウムの定量分析では、感度および精度面で、良好とは言えない。  
また、ケミカルアブストラクト95巻1555867yにおいて、海水中のカルシウムとマグネシウムを、光度計を用いコンプレキシメトリック滴

定法にて定量している、検出限界は1ppmであり、感度面で十分とは言えない。

特開昭59-5956号公報において、飽和食塩水中に存在するカルシウムとマグネシウムのアルカリ土類金属を吸光光度法にて分析し、カルシウムのみを数10ppbレベルの感度で定量分析している。この分析法は、アルカリ土類金属の中で、カルシウムの単一成分のみを分析するものであり、共存するマグネシウムあるいはストロンチウム、バリウム等他のアルカリ土類金属成分の定量はできない。また、コンプレクソーンとしてのアリザリンアシッドブラックSNは、カルシウムのみならず、ストロンチウムとも錯化反応を起こし発色するため、塩水中にストロンチウムが共存する場合、分析精度面で信頼性に乏しい。

〔発明が解決しようとする問題点〕

イオン交換膜法によるアルカリ金属塩化物の電解工業において、供給塩水中のアルカリ土類金属濃度は、通常1ppmレベル以下での管理が望まれている。そこで、アルカリ金属塩を大量に含有

量分析するにあたり、濃縮カラムに保持されたアルカリ土類金属を脱離液にて脱離した後、濃縮カラムに再循環させ、次いで循環脱離液の一部を分離カラムに供給することの特徴とするアルカリ土類金属の定量分析方法を提供するものである。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の分析対象となるアルカリ金属塩水溶液は、カチオン成分として、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属イオンと、対イオンとしての各種アニオン成分からなる塩の水溶液である。例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、や各種有機カルボン酸のアルカリ金属塩などが挙げられる。

本発明の濃縮カラムには、通常キレート樹脂が使用される。無機塩等の陽イオンを大量に含有する試料であっても、アルカリ土類金属を選択的に吸着する能力を有するものであれば、キレート樹

する水溶液中のアルカリ土類金属を定量分析するにあたり、①検出限界数十〜数百ppbレベルの高感度分析、②カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムの四元素を同時に定量分析、③優れた分析精度等を満足する高感度分析法の開発が望まれている。

〔問題解決のための手段〕

本発明者らは、イオンクロマトグラフ法により、前期3つの要件を満足するアルカリ金属塩水中のアルカリ土類金属の定量分析について鋭意検討した結果、濃縮カラムに濃縮保持させたアルカリ土類金属を脱離液で脱離する際、濃縮カラムを含むライン内を循環させ、次いで、循環脱離液の一定量を溶離液にて分離カラムへ送液し、各々の元素成分に分離し、電気伝導度検出器にて検出することにより高感度でアルカリ土類金属を定量分析できるという新規なイオンクロマトグラフ分析システムを完成するに至った。

即ち、本発明はアルカリ金属塩水溶液中のアルカリ土類金属をイオンクロマトグラフィーにて定

量分析するにあたり、濃縮カラムに保持されたアルカリ土類金属を脱離液にて脱離した後、濃縮カラムに再循環させ、次いで循環脱離液の一部を分離カラムに供給することの特徴とするアルカリ土類金属の定量分析方法を提供するものである。

例えば、キレート樹脂の官能基としては、カルボン酸型、ポリアミン型、イミノジ酢酸型、ヒドロキサム型、オキサム型、 $\beta$ -ジケトン型、リン酸型、アミノリン酸型等が挙げられる。本発明において好ましくは、イミノジ酢酸型キレート樹脂が用いられる。

本発明の分析対象となるアルカリ金属塩水溶液を濃縮カラムへ注入する場合、分析操作中、アルカリ金属塩の析出トラブルがない条件下で実施される。すなわちアルカリ金属塩の飽和濃度以下の水溶液であれば、直接、試料液を濃縮カラムへ注入しても何ら差し支えはないが、一般に好ましくは、アルカリ金属塩飽和濃度に対し、1/2〜1/10希釈に相当するアルカリ金属塩濃度に調整され、分析に供される。

試料注入量は、試料中のアルカリ土類金属濃度に依存し、特に限定されるものではない。キレート樹脂の交換容量や、検出限界値を考慮し、適宜

選択される。

濃縮カラムへ注入される試料液は、水素イオン濃度(pH)11以下に調整される。好ましくはpH7~10.5に調整される。pH7以下ではキレート樹脂に対するアルカリ土類金属の保持効率が低下する。また、pH11以上ではアルカリ土類金属の析出が起こり、分析精度面で好ましくない。試料注入後の濃縮カラムは純粋或いは、試料液と同程度のpHに調整された液にて洗浄される。

試料液中のアルカリ土類金属を吸着したキレート樹脂カラムより、アルカリ土類金属を脱離するための脱離液としては、通常鉱酸、有機酸、含窒素有機化合物の鉱酸塩または有機酸塩等の水溶液が用いられる。ここで使用される鉱酸として硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等、有機酸として、シュウ酸、酒石酸、クエン酸等、含窒素有機化合物として、ビリジン、ピロリン、アルキルアミン、エチレンアミン、プロピレンアミン、芳香族アミン等が例示される。

芳香族アミンが使用される。また、有機酸として、脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸やヒドロキシ基含有カルボン酸等が使用される。例えば、エチレンアミンの酒石酸塩、クエン酸塩、フェニレンジアミンのシュウ酸塩、リング酸塩、マレイン酸塩等の水溶液が例示される。

分離カラムは、陽イオン交換樹脂を充填したものであって、アルカリ土類金属用のカラムとして分離能力を有するものが使用でき、特に限定されるものではない。分離カラム内で各金属毎に分離された液は、電気伝導度検出器で検出され、データ処理装置で定量される。

#### 〔発明の効果〕

本発明の比較例に示される如く、大量のアルカリ金属塩と微量のアルカリ土類金属塩が共存する試料に対し、濃縮カラムと分離カラムから成る分析システムを用いた汎用的なイオンクロマト分析法を適用した場合、大量に存在するアルカリ金属イオンの妨害によりアルカリ土類金属イオンの高感度定量は極めて困難であった。またそれを緩和

脱離液としては、使用される濃縮カラムの種類により異なるが、濃縮カラムからのアルカリ土類金属の脱離効率の高い鉱酸、有機酸、含窒素有機化合物の塩の単独乃至それらの酸や塩の組み合わせにより適宜選択使用される。

次に、脱離液は、濃縮カラム及びサンプルチューブを含む脱離ライン系内を循環操作される。サンプルチューブの容量は、通常1~1000 $\mu$ lのものが使用される。循環脱離液量は、濃縮カラムやサンプルチューブの容量に依存し、特に限定されるものではない。循環操作時間は、一般に0.1~30分の間で実施される。0.1分より少ない時間では、最終的な定量値の再現性に問題を残すこととなり、30分を越える時間では、分析上特に有利とはならない。

次にこの脱離ライン内に設けたサンプルチューブによりその一定量が溶離液によって分離カラムへ供給される。溶離液としては、通常含窒素有機化合物の各種有機酸塩水溶液が用いられる。

その含窒素有機化合物として、脂肪族アミンや

するためにサンプルチューブを使用しても再現性において問題があった。

本発明の方法によれば、アルカリ土類金属を濃縮するための濃縮カラムを含む脱離ラインを脱離液で循環することにより、効率良く脱離することができ、またライン内に設けたサンプルチューブにより一定量採取して定量することにより、アルカリ金属の影響を全く排除することが可能となった。

その結果、アルカリ土類金属イオンを高感度で再現性良く分析できるとともに、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムの四元素を同時に定量分析可能となった。

これらの点より、本発明は優れた分析技術といえる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

濃縮カラムには市販のイミノジ酢酸型キレート樹脂(80~100メッシュ)70gをミニカラムに充填したものを、分離カラムには市販の陽イオン交換樹脂(商品名IC-Cation東ソー株式会社製)を使用した。

これ等のカラムは市販イオンクロマト装置(P T-8000試料前処理装置, C C P M-コンピューターコントロールマルチポンプ, C M-8000電気伝導度検出器…いづれも東ソー株式会社製と組み合わせ、第1図の様にシステム化して使用した。

この装置に標準添加した精製塩水( $\text{NaCl} = 300 \text{ g/l}$ ,  $\text{Ca} = 100 \text{ ppb}$ ,  $\text{Mg} = 100 \text{ ppb}$ ,  $\text{Sr} = 500 \text{ ppb}$ ,  $\text{Ba} = 500 \text{ ppb}$ )溶液を1/2に純水で希釈した溶液2.5mlを注入し塩水中のカルシウム, マグネシウム, ストロンチウム, バリウム各濃度を測定した。

希釈試料(5)はポンプ(12)により六方切換バルブ(9)内の濃縮カラム(16)に送入される。この濃縮カラム(16)内でアルカリ土類

金属が選択的に吸着し、濃縮される。食塩はドレイン(21)に排出される。次にコントローラ(24)で切換バルブ(15)を切り換えて、洗浄液(6)を濃縮カラム(16)へ送液し、付着している食塩をドレイン(21)に排出する。次にコントローラ(24)は六方切換バルブ(9)を切り換えて破線位置とするこれと同時に六方切換バルブ(10)を切り換えて、ライン内の脱離液(7)を濃縮カラム(16)及びサンプルチューブ(17)を含むラインに循環させる。10分間循環操作を行った後、コントローラは六方切換バルブ(11)を切り換えて、サンプルチューブ(17)中の試料( $100 \mu\text{l}$ )を分離カラム(18)へと移送する。

分離カラム(18)により分離されたカルシウム, マグネシウム, ストロンチウム, バリウム各元素は、イオン伝導度検出器(19)により定量される。

なお洗浄液(6)としてはpH10のアンモニア水を、脱離液(7)としては0.04N塩酸溶

液を、溶離液(8)としてはエチレンジアミン2mMと酒石酸4mMを含む溶液をそれぞれ使用した。

得られた結果のクロマトグラムを第2図に示す。①はマグネシウム、②はカルシウム、③はストロンチウム及び④はバリウムを示す。

これらの各元素の検出限界は、カルシウム=10ppb, マグネシウム=5ppb, ストロンチウム=20ppb, バリウム=70ppbであった。

#### 比較例1

脱離液(7)を循環せず、六方切換バルブ(10)を削除した以外は実施例1と同様な分析システムを用い、実施例1と同一の試料のイオンクロマトグラフ分析を行った。

即ち、濃縮カラム(16)に保持されたアルカリ土類金属は脱離液(7)により脱離される。バルブ(11)の操作により脱離液(7)の中でアルカリ土類金属濃度が最も大きいフラクション100 $\mu\text{l}$ に相当する液を溶離液(8)により分離

カラム(18)へと移送し、分離カラム(18)により分離されたカルシウム, マグネシウム, ストロンチウム, バリウム各元素を、イオン伝導度検出器(19)で定量した。しかしアルカリ土類金属濃度が最も大きいフラクションが変化することによる誤差により、再現性が悪く、定量は不可能であった。

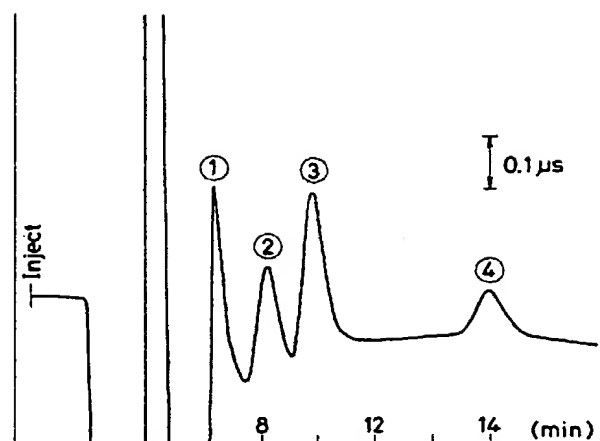
#### 4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法を実施する際の分析装置の一実施例を示す構成概略図であり、第2図は本発明実施例で得られた分析結果クロマトグラムである。

- 1…飽和塩水中のアルカリ土類金属分析装置
- 2…試料, 洗浄液導入部
- 3…脱離液導入部
- 4…溶離液導入部
- 5…試料溶液
- 6…洗浄液
- 7…脱離液
- 8…溶離液

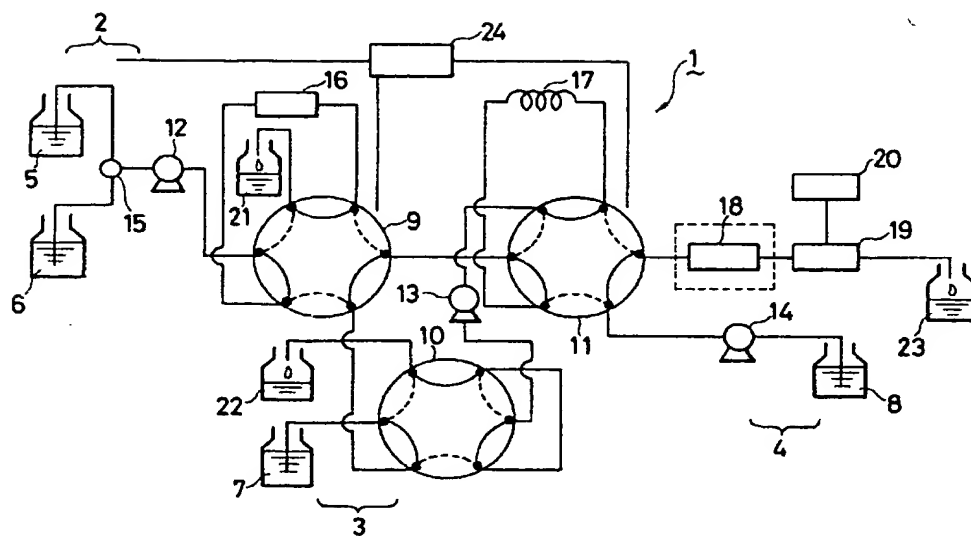
- 9.10.11… 六方切換バルブ
- 12.13.14… 中圧定量ポンプ
- 15… 切換バルブ
- 16… 濃縮カラム
- 17… サンプルチューブ
- 18… 陽イオン分離カラム
- 19… 電気伝導度検出器
- 20… データ処理装置
- 21.22.23… ドレイン排出口
- 24… コントローラ（試料前処理装置）

第2図



特許出願人 東ソー株式会社

第1図



BEST AVAILABLE COPY